

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-76724
(P2001-76724A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-249016

(22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 山本 浩司

尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式
会社エレクトロニクス技術研究所内

(72) 発明者 寺尾 公一

尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式
会社エレクトロニクス技術研究所内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い放電容量を示すリチウム電池用LiNiO₂系正極材料の熱安定性を、放電容量を低下させずに改善する。

【解決手段】 組成式: Li_xNi_{1-y}M_yO₂ (MはCo、Mn、FeおよびAlの1種以上、0.95 ≤ x < 1.1、0 ≤ y ≤ 0.5である) のリチウム複合酸化物に、BおよびPの少なくとも1種の元素Zの酸化物を、Z/(Ni+M)の原子比aが 0.001 ≤ a ≤ 0.1を満たす割合で含有させたリチウム電池用正極材料を、Ni化合物またはNi+M元素化合物にZ元素源を混合して仮焼してZを含む酸化物を生成させた後、これにLi源を混合して焼成することにより製造する。平均結晶子サイズが100~1000Åのリチウム複合酸化物の結晶粒の粒界にZ元素が濃化し、Liサイトの95%以上をLiが占める材料が得られる。仮焼前または焼成前の混合物を噴霧乾燥して球状粉末とした場合も、放電容量の低下が起こらない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$

(式中、MはCo、Mn、FeおよびAlから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 x と y は、 $0.95 \leq x < 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ である)で表されるリチウム複合酸化物に、BおよびPの少なくとも1種の元素Zの酸化物を、 $\text{Z}/(\text{Ni}+\text{M})$ の原子比 a が $0.001 \leq a \leq 0.1$ を満たす割合で含有させた、Z含有リチウム複合酸化物からなるリチウム電池用正極材料であって、Z元素はリチウム複合酸化物の結晶粒界に存在する非晶質酸化物中に濃化しており、かつ結晶構造のLi(3a)サイトにおけるLiの占有率が95%以上であることを特徴とする、リチウム電池用正極材料。

【請求項2】 前記リチウム複合酸化物の平均結晶子サイズが100Å以上、1000Å以下である、請求項1記載のリチウム電池用正極材料。

【請求項3】 組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$

(式中、MはCo、Mn、FeおよびAlから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 x と y は、 $0.95 \leq x < 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ である)で表されるリチウム複合酸化物に、BおよびPの少なくとも1種の元素Zの酸化物を、 $\text{Z}/(\text{Ni}+\text{M})$ の原子比 a が $0.001 \leq a \leq 0.1$ を満たす割合で含有させた、Z元素含有リチウム複合酸化物からなるリチウム電池用正極材料の製造方法であって、ニッケル化合物、ニッケル化合物とM元素の原料化合物との混合物、およびM元素を固溶したニッケル化合物から選んだ1種以上からなるNi原料またはNi+M原料に、元素Zの単体および元素Zを含む化合物から選んだZ元素供給源を混合し、この混合物を仮焼して酸化物にした後、得られた酸化物をリチウム化合物と混合し、この混合物を酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする方法。

【請求項4】 焼成を、焼成中に生成するリチウム複合酸化物の平均結晶子サイズが100Å以上、1000Å以下になるように行う、請求項3記載の方法。

【請求項5】 仮焼および/または焼成の前に混合物を噴霧乾燥し、球状粒子状の正極材料を製造する、請求項3または4記載の方法。

【請求項6】 噴霧乾燥が水系スラリーからの噴霧乾燥である、請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池で代表されるリチウム二次電池用の正極材料とその製造方法に関する。より詳しくは、熱安定性に優れると同時に容量が大きく、電極密度や電池のエネルギー密度の向上が可能な球形形状にすることもできる、 LiNiO_2 系正極材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在実用化されている代表的なリチウムイオン二次電池では、正極にコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、負極にリチウムイオンを吸蔵できる炭素材料、電解液にリチウム化合物の有機溶媒溶液がそれぞれ使われている。リチウムイオンを吸蔵した炭素材料の工業的生産が容易ではないため、現在のリチウムイオン二次電池は放電状態で組み立てられ、充電により負極の炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させる。そのため、正極にはリチウムを含む材料を使用する必要がある。

【0003】正極に使われている LiCoO_2 は、LiとCoがそれぞれ(111)酸素層間に並んだ単独層を形成し、これが交互に積層した層状の結晶構造を持っている。このため、リチウムイオンの二次元拡散パスが存在し、リチウムイオンの脱離・挿入時にも層状構造が維持されるため、サイクル寿命がよい。しかし、放電容量は130 mAh/g程度と小さく、さらなる容量改善が望まれている。

【0004】 LiCoO_2 より高い容量を示す材料として、同じ層状構造をもつ LiNiO_2 および $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M:Co、Mn、Al、Fe)といった LiNiO_2 系材料が期待されている。これらの LiNiO_2 系材料は200 mAh/g前後の高い放電容量を示すことができる。しかし、これらの材料は熱安定性に劣る(充電状態で高温にさらすと、電解液の分解が起こり発熱する)ので、実際には容量を制限して用いなければならない。そのため、 LiCoO_2 に対する容量増大の効果が小さくなることと、規則的な層状構造を持つ材料が合成しにくいことから、 LiNiO_2 系材料は広く実用化されるには至っていない。

【0005】特開平7-192720号公報には、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_a$ で表わされる二次粒子の表面に、硼素(B)またはリン(P)を含有する保護層を生成させ、その層を触媒毒として働かせることにより熱安定性を改善することが提案されている。この場合、まず $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_a$ の粉末を合成した後、BまたはP化合物を混合し、熱処理することにより、粉末表面にBまたはPを含有する保護層を形成する。しかし、 LiNiO_2 系化合物を合成した後で、表面にPまたはBを含有する保護層を形成すると、保護層がリチウムイオンの脱離・挿入あるいは導電剤との通電性を阻害し、BやPを添加しない場合に比べて、容量が低下するという問題がある。

【0006】特開平8-55624号公報には、 AMO_2 (AはLiおよびNaの1種以上、MはCo、Ni、Fe、Crの1種以上)で示される結晶子の表面または結晶子間に、Bi、Pb、Bから選ばれた少なくとも1種の添加元素Zを酸化物の形で存在させることにより電池特性を改善することが提案されている。添加元素Zは、 AMO_2 の結晶粒の成長による結晶子化を促進させる作用があり、こうして結晶子サイズが大きくなると、放電容量や電池充放電特性が向上すると説明されている。添加元素Zは、 A の原料化合物およびMの原料化合物と同時に添加するか、または A これらの原料化合物から AMO_2 層状構造酸化物を合成した後添加する。

【0007】しかし、この提案によっても、特に LiNiO_2

系材料（即ち、MがNi単独か、他の金属を含むが、Niが主成分である）の場合には、熱安定性や容量を確実に向上させることができない。

【0008】LiNiO₂系の正極材料について、容量を上げるため粉末形状を球状にし、電極密度を上げることが特開平10-87332号公報に提案されている。この提案によると、硝酸リチウムとニッケル化合物の混合スラリーを噴霧乾燥し、得られた球状粒子からなる混合粉を焼成炉内で動かしながら焼成して、球状のLiNiO₂系材料を製造する。

【0009】この場合、水を溶媒とする水系の混合スラリーを用いると、噴霧乾燥後の球状混合物に水分が残り、これがその後の焼成過程での反応を阻害するため、得られたLiNiO₂系材料には未反応部分が多く残り、放電容量が小さくなるという問題がある。噴霧乾燥後に水分を除去するため加熱しても、水素イオンを取り込んだまま反応が進行し、水素イオンが結晶格子中に残るので、リチウムイオンが完全に結晶格子中に入らず、未反応リチウム化合物として残るためである。スラリーにアルコール等の溶媒を用いることも提案されているが、噴霧乾燥装置を防爆型にしなければならず、多量に製造するには現実的でない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、LiNiO₂系正極材料の優れた放電容量を実質的に低下させずに、その不十分な熱安定性を改善することができ、かつ水系スラリーからの噴霧乾燥により球状の正極材料を製造する場合の放電容量の低下を防ぐことができる、LiNiO₂系正極材料を製造することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】LiNiO₂系正極材料の熱安定性を改善するには、特開平7-192720号公報に提案されているように、Bおよび／またはP（以下、BやPと表記）を添加することが有効である。しかし、この公報に提案されている方法に従ってBやPを添加すると、粉末表面に存在するBやPのために放電容量が著しく低下する。

【0012】そこで、BやPの添加による容量低下を回避する手段について検討を重ねた結果、その添加のタイミングが重要であることを見出した。また、熱安定性には結晶子サイズも重要で、ある一定以下のサイズとすることで熱安定性が向上することがわかった。

【0013】特開平7-192720号および同8-55624号各公報に記載されているように、従来のBやPの添加時期は、①原料のLi化合物およびNi化合物と同時に、または②LiNiO₂系化合物を合成した後、のいずれかであった。しかし、LiNiO₂系材料の場合、このいずれかの時期に添加しても、放電容量が大きく低下してしまう。

【0014】②のように層状構造酸化物を合成した後でBやPを添加すると、上述したように、表面に集中した

BやPによりリチウムイオンの移動や導電剤との通電性が阻害されて、容量低下が起こる。一方、①のようにBやPを原料化合物と同時に添加すると、LiNiO₂系材料の層状結晶構造に乱れを生じ易く、それにより容量が低下する。これは次の理由によると推定される。

【0015】一般に、LiNiO₂系材料は、LiCoO₂とは異なり、LiとNiが規則的に配列した層状構造を作るのが難しく、Li層にNiが、あるいはNi層にLiが混入した結晶構造をとりやすい。特に、結晶化（焼成）時にBやPが共存すると、層状構造の乱れが起こり易くなる。層状構造が乱れると、可逆的に脱離・挿入できるリチウムイオン量が減少し、容量が低下する。この層状構造の乱れは、例えば、X線回折測定の結果をリートベルト解析して、Liサイト（3aサイト、空間群R-3m）でのLiの占有率を求めることにより判定できる。この占有率が95%を下回ると、LiサイトへのNiの混入による層状構造の乱れによる容量低下が目立つようになる。

【0016】特開平8-55624号公報の提案では、Bi、Pb、Bの少なくとも1種を添加することにより結晶粒を成長させて結晶子サイズを大きくすることにより放電容量を改善している。この公報には、結晶子サイズが走査型電子顕微鏡(SEM)で確認でき、好ましくは2μm以上であるが、上記②の添加時期の場合には1μm程度の結晶子化が起こることが記載されている。また、従来法による正極材料では結晶子はほとんど確認できないことも記載されている。

【0017】現在のSEMの分解能では、付属の後方散乱パターン解析(EBSP)を使用して結晶子（単結晶）領域の確認ができるのはせいぜい1μm程度であり、FE-SEM（電界放射型一走査型電子顕微鏡）を使用してでも0.5μm程度である。この点からも、上記公報に提案されている正極材料では、結晶子サイズが1μm以上と推定される。

【0018】しかし、LiNiO₂系材料では、結晶子がこのように大きくなると熱安定性が低下する。また、このような大きな結晶子とするには焼成温度を高くする必要があり、焼成温度が高いとLiとNiがランダムに配列し易くなり、放電容量はかえって低下する。即ち、LiNiO₂系材料に関する限り、特開平8-55624号公報の提案は有効とはいえない。

【0019】本発明では、BやPを予め原料Ni化合物に添加して混合した後、この混合物を仮焼してNi化合物を熱分解により酸化物に変化させる。その後で、Ni酸化物に原料Li化合物を混合して焼成する。この工程順により、B、Pが共存していても、焼成中に規則的な層状結晶構造が発達し、高い放電容量を示すLiNiO₂系正極材料を得ることができる。得られた正極材料において、BやPはLiNiO₂系化合物の結晶粒界に存在する非晶質酸化物相に集まる。結晶粒界に濃化したBやPの存在は、熱安定性の向上に寄与する。また、BやPが材料表面に集中

して存在しないので、リチウムイオンの脱離・挿入あるいは導電剤との通電性を阻害しないため、高い放電容量を維持できる。

【0020】BやPの添加を、焼成前のLi化合物の混合時に行くと、上に述べた効果を得ることはできない。即ち、上記効果を得るには、仮焼によるNi化合物の熱分解時にBやPが共存している必要があるが、Li化合物は共存してはならない。上記方法により、層状結晶構造の乱れが少なく、結晶構造のLi (=3a) サイトにおけるLiの占有率が95%以上である LiNiO_2 系のリチウム二次電池用正極材料が得られる。良好な熱安定性と放電容量を確保するため、平均結晶子サイズを100 Å以上、1000 Å以下とすることが好ましい。この結晶子サイズは、EBSPでも確認できない大きさであって、特開平8-55625号公報に記載の正極材料に比べると結晶子サイズはずっと小さい。

【0021】また、原料混合物を噴霧乾燥し、焼成することで球状の LiNiO_2 系材料を製造する方法においても、上記工程順を採用すると、高い放電容量を持つ LiNiO_2 系正極材料が得られる。

【0022】ここに、本発明により、組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (式中、MはCo、Mn、FeおよびAlから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 x と y は、 $0.95 \leq x < 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ である)で表されるリチウム複合酸化物に、BおよびPの少なくとも1種の元素Zの酸化物を、Z/(Ni+M)の原子比 a が $0.001 \leq a \leq 0.1$ を満たす割合で含有させた、Z含有リチウム複合酸化物からなるリチウム電池用正極材料であって、Z元素はリチウム複合酸化物の結晶粒界に存在する非晶質酸化物中に濃化しており、かつ結晶構造のLi (3a) サイトにおけるLiの占有率が95%以上であることを特徴とする、リチウム電池用正極材料が提供される。

【0023】本発明においてリチウム電池とはリチウム二次電池を意味する。本発明の正極材料は、好ましくはリチウム複合酸化物の平均結晶子サイズが100 Å以上、1000 Å以下である。

【0024】上記のZ含有リチウム複合酸化物からなるリチウム電池用正極材料は、ニッケル化合物、ニッケル化合物とM元素の原料化合物との混合物、およびM元素を固溶したニッケル化合物から選んだ1種以上からなるNi原料またはNi+M原料に、元素Zの単体および元素Zを含む化合物から選んだZ元素供給源を混合し、この混合物を仮焼して酸化物にした後、得られた酸化物をリチウム化合物と混合し、この混合物を酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする方法により製造することができる。

【0025】この方法において、焼成を、焼成中に生成するリチウム複合酸化物の平均結晶子サイズが100 Å以上、1000 Å以下になるように行うことが好ましい。電極

密度を上げるため球状粉末状の正極材料を製造したい場合には、仮焼および／または焼成前の混合物の噴霧乾燥を好ましくは水系スラリーから行う。

【0026】本発明によりBやPを添加しても高い容量が維持されるメカニズムは解明されていないが、次のように推測される。 LiNiO_2 の合成反応は、固体の酸化ニッケルと液体のリチウム化合物および気体の酸素が関与する固-液-気複雑な反応であると考えられる。

【0027】BやPの供給源をリチウム化合物と同時に添加すると、焼成時にBやPがリチウム化合物に固溶し、酸化ニッケルとリチウム化合物との濡れ性が悪化して、両者の間の反応性が低下する。その結果、未反応のリチウム化合物が残り、 $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ で表されるようにリチウムの欠損が起こるため、リチウム層にニッケルが混入し、層状構造が乱れる。

【0028】BやPの供給源を、Li化合物と反応させる前に、Ni化合物に添加してから、仮焼してNi化合物を酸化物にすると、生成した酸化ニッケルの粒界や表面にBやPを含んだ相が形成される。そのため、リチウムの拡散が粒界を通して起こるため、反応が促進され、層状構造が整いやすくなる。

【0029】また、球状粉末を製造する場合のように、水を用いた湿式混合工程を採用しても、粒界を通して水素イオンとリチウムイオンの交換がスムーズに起こるため、未反応部分が減少し、高い容量が得られる。以上は、M元素がNiに固溶した LiNiO_2 系材料の場合も同様である。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム電池用 LiNiO_2 系正極材料は、

組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2 \cdots (A)$

(式中、MはCo、Mn、FeおよびAlから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 x と y は、 $0.95 \leq x < 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ である)で表されるリチウム複合酸化物に、BおよびPの少なくとも1種の元素Zの酸化物を、Z/(Ni+M)の原子比 a が $0.001 \leq a \leq 0.1$ を満たす割合で含有させた、Z含有リチウム複合酸化物からなる。リチウム複合酸化物がM元素を含む場合、M元素はこの複合酸化物の結晶粒内に固溶している。即ち、M元素は、 LiNiO_2 の層状構造におけるNiサイトの一部を占める。

【0031】Z元素 (B、P) は、組成式(A)で示されるリチウム複合酸化物の結晶粒界に存在する非晶質の酸化物相に濃化している。本発明の LiNiO_2 系材料のTEM(透過型電子顕微鏡)観察から、結晶粒の粒界には凝集した非晶質相が認められる。なお、TEM写真において、黒っぽい結晶粒と白っぽい非晶質相は容易に識別できる。結晶粒と粒界の非晶質相の組成をEDX(エネルギー分散型X線アナライザー)で分析すると、非晶質相にZ元素が集中していることが確認された。但し、EDXの精度から、一部のB、Pが結晶粒に固溶する(結晶粒も微量のB、

Pを含有する)可能性は否定できない。結晶粒は、上記(A)式で示される組成を有するが、Z元素或いはその他の元素も微量であれば混入(固溶)が許容される。

【0032】本発明の LiNiO_2 系正極材料は、Z元素(B、P)をリチウム複合酸化物の合成(焼成)より前に添加しているにもかかわらず、その添加時期をニッケル酸化物を生成するための仮焼より前(即ち、Li化合物との混合前)に制限することにより、層状結晶構造の乱れが少なく、結晶構造のLiサイト(3aサイト)におけるLiの占有率が95%以上であるという特徴を有する。

【0033】このLi占有率は、前述のように、X線回折測定の結果をリートベルト解析してLiサイト(3aサイト、空間群 $R\bar{3}m$)でのLiの占有率を求めたものである。その詳細は講談社サイエンティフィック発行「粉末X線回折による材料分析」108~122頁(1993)、特開平8-319120号公報等に説明されている。この方法により3aサイト(Liサイト)でのLi+Ni+Mの合計を100%として算出した、このサイトのLi占有率が95%以上である。即ち、LiサイトをNiとM元素が占有する率は5%以下であり、層状結晶構造の乱れが少ない。

【0034】本発明の LiNiO_2 系材料は、好ましくはリチウム複合酸化物の結晶粒を構成する結晶子の大きさ(平均結晶子サイズ)が100~1000Åの範囲にある。結晶子は、単結晶と考えられる最大限の集合を意味する。一般に、結晶粒それ自体は複数の単結晶から構成される。隣接する2つ以上の単結晶の結晶方位が一致する場合には、その2つ以上の単結晶の全体を1つの結晶子と考える。隣接する単結晶の結晶方位が異なる場合には、各単結晶がそれぞれ別の結晶子となる。平均結晶子サイズが100~1000Åの範囲であると、X線回折の積分幅により平均結晶子サイズを求めることができる。本発明では、この方法で求めた値を平均結晶子サイズとする。

【0035】この100~1000Åという結晶子サイズは、通常のSEM或いはより高解像度のFE-SEMによっては確認することができない大きさであり、前述したように、特開平8-55624号に提案された材料が結晶子サイズがSEMで確認できるのに比べて、著しく小さい結晶子サイズである。

【0036】本発明のリチウム電池用 LiNiO_2 系正極材料の組成や結晶状態を上記のように規定した理由を次に説明する。

【0037】1. 組成式(A)

組成式(A)は、3aサイト(Liサイト)の占有率が95%以上という、上に述べた規則的な層状結晶構造を有する正極材料が得られるように選択した。 x 値が1に近い場合、放電状態で組立てられるリチウム二次電池にも使用できる。 x 値が本発明の範囲を外れると、層状結晶構造が崩れやすくなる。

【0038】上述したように、組成式(A)で示されるリチウム複合酸化物にBやPが固溶する可能性があるの

で、この組成式で示されるリチウム複合酸化物はBやPを含んでいても構わない。

【0039】2. Z元素(B、P)の含有率 a
 $Z/(Ni+M)$ の原子比である a の値が0.001未満であると、BやPによる熱安定性改善の効果が不十分となる。一方、 a の値が0.1より大きいと、充放電に関与しない相が増え、またリチウム成分が多く粒界にとられて層状構造も乱れるため、放電容量が不十分となる。 a の値は好ましくは0.01~0.05である。

【0040】なお、合成中にBやPはほとんど失われないので、正極材料中のBやPの含有量は、合成段階の添加量に実質的に一致する。しかし、必要であれば、合成後に得られた正極材料を蛍光X線分析することにより、材料中のBやPの含有率を求めることができる。分析で測定した含有率と添加量から合成中の損失量を求め、必要に応じて添加量を調整すればよい。

【0041】3. 3aサイトのLi占有率
 X線回折によるリートベルト解析により求めた3aサイト(Liサイト)のLi含有率が95%未満であると、層状結晶構造の乱れが大きく、放電容量が不十分となる。本発明に従って、適量のBやPを予めNi化合物に添加してから、仮焼し、仮焼生成物をLi化合物と一緒に焼成すると、BやPに起因する結晶構造の乱れが起こりにくく、上記Li占有率が95%以上の LiNiO_2 系正極材料を得ることができる。3aサイトのLi占有率は好ましくは96%以上、より好ましくは97%以上、最も好ましくは99%以上である。

【0042】4. 結晶子サイズ
 結晶子サイズが1000Åより大きいと熱安定性が低下し、100Åより小さいと放電容量が低くなることもある。より好ましい結晶子サイズは200Å以上、800Å以下である。結晶子サイズは、合成時の焼成条件で制御することができる。本発明の場合、BやPの添加は結晶子サイズに著しい影響を与えない。

【0043】次に、本発明のリチウム電池用正極材料の製造方法について説明する。まず、Ni原料($y=0$ の場合)またはNi原料+M元素の原料($y>0$ の場合)[以上の原料をNi(-M)原料と総称する]に、Z元素の原料を混合する。

【0044】Ni(-M)原料は、 $y=0$ の場合はニッケル化合物だけであり、 $y>0$ の場合は、ニッケル化合物とM元素化合物との混合物、および/または予めM元素が固溶したニッケル化合物を使用できる。M元素が固溶したニッケル化合物は、ニッケル化合物をM元素の化合物を共沈させることにより得ることができる。例えば、ニッケル塩とM元素の塩の酸性水溶液(例、塩化ニッケルとM塩化物の塩酸酸性水溶液)にアルカリを加えて、水酸化ニッケルとM水酸化物を共沈させることにより、Mが固溶した水酸化ニッケルを調製できる。

【0045】ニッケル化合物およびM元素化合物として

は、酸化性雰囲気中での仮焼により酸化物に変化する化合物と酸化物それ自体が使用できる。酸化物に変化する化合物の具体例としては、これらに制限されないが、水酸化物、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、さらにはカルボン酸塩（酢酸塩等）、シュウ酸塩などの有機化合物が挙げられる。

【0046】Z元素の原料は、ホウ素単体、ホウ素化合物、リン単体、リン化合物から選ぶことができる。ホウ素化合物またはリン化合物としては、これらに制限されないが、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、BP、 P_2O_5 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $(NH_4)HP O_4$ 、 H_3PO_4 、トリメチルホスフィン等のホスフィン類などが挙げられる。

【0047】各原料はいずれも1種もしくは2種以上を使用でき、混合比率は、生成物が所望のy値およびa値を持つように決め、所定量を秤量して混合する。混合方法は、乳鉢、ブレンダー、ボールミルなどによる乾式混合、ならびに水、エタノールなどの溶媒を用い、乳鉢、ボールミルなどで混合した後、乾燥する湿式混合のいずれも採用できる。また、噴霧乾燥造粒機、噴霧造粒機、混合造粒機を用いて、混合物を造粒してもよい。後工程でリチウム化合物を混合するので、この段階で成形体とすることは好ましくない。

【0048】上記の混合により得られたNi(-M)原料とZ元素の原料との混合物を仮焼して、ニッケル化合物等の熱分解性原料を使用した場合にはそれらを熱分解させ、酸化物に変化させる。その結果、Z元素を含有するNi(-M)酸化物が得られる。この酸化物において、Z元素(B、P)は主にNi(-M)酸化物の粒界や表面に存在すると推定される。

【0049】本発明の方法では最終的に焼成を行うので、仮焼生成物には酸素欠陥があってもよい。従って、仮焼雰囲気は特に制限されない。酸化性雰囲気でも、不活性または還元性雰囲気でもよい。但し、大気中での仮焼が、コスト面で有利である。仮焼温度および仮焼時間は、目的とする原料の熱分解が実質的に完了するように設定する。仮焼温度は通常は300℃から900℃の範囲である。

【0050】仮焼により得られたZ元素を含有するNi(-M)酸化物に、リチウム原料を混合する。リチウム原料としては、熱分解により酸化物を生成するリチウム化合物を使用できる。そのようなリチウム化合物の具体例としては、これらに制限されないが、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどが例示される。リチウム原料を、Ni(-M)に対する原子比(組成式(A)のx値)が所望の値になるように秤量し、仮焼生成物と混合する。混合は、仮焼前のNi(-M)原料とZ元素原料の混合について説明したのと同様に実施でき、この時の混合方法と同じでも、異なってもよい。この後に混合工程はないので、この時の混合物は成形してもよい。

【0051】仮焼生成物にリチウム原料を混合した後、最後に焼成する。この焼成中に、リチウム化合物の熱分解と同時に、熱分解で生じた酸化リチウムと仮焼生成物のNi(-M)酸化物との反応によるリチウム複合酸化物の結晶の生成(即ち、目的物の合成)が起こる。焼成雰囲気は、酸化性雰囲気とする。例えば、大気中、酸素中、或いは不活性ガスで希釈した酸素中などで焼成することができるが、好ましくは酸素気流中で焼成を行う。

【0052】焼成温度および時間は、焼成により生成したリチウム複合酸化物の結晶子サイズが100~1000Åの範囲となるように設定することが好ましい。焼成温度は650~800℃の範囲が好ましい。650℃未満であると反応が十分に進まず、生成物の放電容量が低くなることもある。焼成温度が800℃を超えると、層状構造が崩れ、3aサイトでのLiの占有率が95%より小さくなって、放電容量が低くなることもある。使用する原料や混合条件、焼成炉の種類、大きさなどで最適な焼成温度、時間が異なり、当業者であれば適当な条件を設定することができる。

【0053】焼成により得られた、Z元素(P、B)を含有するリチウム複合酸化物(LiNiO₂系材料)は、必要に応じて、粉碎、分級し、リチウム電池用正極材料として使用することができる。

【0054】なお、球状粉末の形態のLiNiO₂系正極材料を製造する場合には、前述した2回の混合工程、即ち、(1) Ni(-M)原料とZ元素の原料との混合工程、および(2) 仮焼生成物のNi(-M)酸化物とリチウム原料との混合工程、の一方または両方において噴霧乾燥を行う。

【0055】噴霧乾燥は、粉末混合物のスラリーを回転円盤や加圧ノズルなどで噴霧することにより液滴化し、それを熱風と接触させることにより実施できる。最初の(1)の混合工程で噴霧乾燥する場合には、噴霧乾燥と仮焼を組合せ、噴霧乾燥機内で仮焼を実施してもよい。必要に応じて、噴霧乾燥粉を分級する。

【0056】なお、球状粉末とは、真球である必要はなく、長円形、粒子表面に多少凹凸がある粉末、多少歪んだもの、一部へこんだもの、球状粒子がいくつか凝集したものなども包含する。

【0057】特開平10-87332号公報に提案されているように、ニッケル原料とリチウム原料を水系スラリーから噴霧乾燥して球状粉末を製造すると、粉末中に水分が残留し、この水分が焼成中の反応を阻害するため、生成物の容量が低下する。

【0058】これに対し、本発明では、ニッケル原料を予め仮焼し、BやPを含んだ酸化ニッケルにしてからリチウム原料と混合するため、上記(1)および(2)のいずれの混合工程を水系スラリーからの噴霧乾燥により実施しても、焼成中の反応が阻害されることはなく、放電容量が良好な生成物を得ることができる。

【0059】本発明のリチウム電池用LiNiO₂系正極材料

を用いて、常法により正極または正極板を製造することができる。リチウム複合酸化物は導電性があまり高くないので、通常は導電剤が配合される。一般的な方法では、この LiNiO_2 系正極材料の粉末を、適当な導電剤（例、アセチレンブラック等の炭素材）と結着剤（例、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の水不溶性樹脂、或いはカルボキシメチルセルロース等の水溶性樹脂）と混合して正極合剤を調製し、これを適当な有機溶媒でペースト化またはスラリー化して電極基板（例、アルミニウム板もしくは箔）に塗布し、乾燥および加圧し、所定形状に切断して、正極板を得る。或いは、上記の正極合剤を加圧成形して正極を製造することもできる。

【0060】リチウム電池の負極は、現在実用化されている炭素材以外に、リチウム金属、リチウム合金（ Li-Sn 、 Li-Al ）等を含む他の負極材料も可能であり、将来開発される負極材料を使用することも可能である。電解液は、通常は有機溶媒（代表例はエチレンカーボネート等の炭酸エステル類）にリチウム塩を溶解させた非水電解液である。但し、電解質が固体（例、ゲル）であってもよい。

【0061】本発明の正極材料を用いてリチウム電池を作製すると、放電容量が高い電池を得ることができる。この正極材料は熱安定性に優れており、充電状態で200℃程度まで加熱しても電解液を分解しないので、従来の LiNiO_2 系正極材料とは異なり、放電容量を制限する必要がない。従って、 LiNiO_2 系の高い放電容量をそのまま生かし、放電容量の高いリチウム電池を作製することができる。また、Coに比べてNiは安価であるので、正極の製造コストも低下する。

【0062】

【実施例】A. 正極材料の製造

（実施例1）水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 粉末と、酸化ホウ素 $[\text{B}_2\text{O}_3]$ 粉末を、Ni : Bの原子比が1 : 0.02になるように配合し、乾式で乳鉢にて十分混合した後、大気中700℃で2時間の仮焼を行って、仮焼生成物として、Bを含有する酸化ニッケルの粉末を得た。

【0063】この仮焼生成物に水酸化リチウム $[\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 粉末をNi : Liの原子比が1 : 1になるように配合し、乾式で乳鉢にて十分混合した後、アルミナるつぼに入れ、酸素気流中、750℃で20時間の焼成を行って、目的とするBを含有する LiNiO_2 粉末を得た。

【0064】（実施例2）酸化ホウ素 $[\text{B}_2\text{O}_3]$ 粉末の代わりに酸化リン $[\text{P}_2\text{O}_5]$ 粉末をNi : Pの原子比が1 : 0.02となるように配合した以外は、実施例1と同様にして、Pを含有する LiNiO_2 粉末を得た。

【0065】（比較例1） $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末をNi : Liの原子比が1 : 1になるように配合し、乾式で乳鉢にて十分混合した後、アルミナるつぼに入れ、酸素気流中、750℃で20時間焼成することにより、Z元素を

含有しない LiNiO_2 粉末を得た。

【0066】（比較例2）比較例1で合成した LiNiO_2 粉末に、Ni : Bの原子比が1 : 0.02になるように B_2O_3 粉末を配合し、乾式で乳鉢にて十分混合した後、酸素気流中420℃で1時間加熱することにより、Bを含有する LiNiO_2 粉末を得た。本例は、合成（焼成）後にBを添加した例である。

【0067】（比較例3） $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末と B_2O_3 粉末と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を、Li : Ni : Bの原子比が1 : 1 : 0.02になるように配合した以外は比較例1と同様にして、Bを含有する LiNiO_2 粉末を得た。本例は、Ni化合物の仮焼を行わない合成法において、合成前にBをLi化合物と一緒に添加した例である。

【0068】（比較例4） B_2O_3 粉末を $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末に添加するのではなく、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末の混合と同時に添加した以外は実施例1と同様にして、Bを含有する LiNiO_2 粉末を得た。即ち、まず $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末だけを仮焼し、仮焼生成物に B_2O_3 粉末と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を添加し、混合して焼成した。本例は、Ni化合物を仮焼する合成法において、合成前に、仮焼後のNi酸化物に対してBをLi化合物と一緒に添加した例である。

【0069】（比較例5） B_2O_3 粉末の代わりに P_2O_5 粉末をNi : Pの原子比が1 : 0.02となるように配合した以外は、比較例2と同様にして、Pを含有する LiNiO_2 粉末を得た。合成後にPを添加した例である。

【0070】（比較例6） B_2O_3 粉末の代わりに P_2O_5 粉末をNi : Pの原子比が1 : 0.02となるように配合した以外は、比較例3と同様にして、Pを含有する LiNiO_2 粉末を得た。

【0071】（実施例3）水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 粉末と、水酸化コバルト粉末 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ と、酸化ホウ素 $[\text{B}_2\text{O}_3]$ 粉末を、Ni : Co : Bの原子比が0.9 : 0.1 : 0.02になるように配合し、乾式で乳鉢にて十分混合した後、大気中700℃で2時間の仮焼を行って、仮焼生成物として、Bを含有するニッケル-コバルト酸化物の粉末を得た。

【0072】この仮焼生成物に水酸化リチウム $[\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 粉末をLi : (Ni+Co)の原子比が1 : 1になるように配合し、乾式で乳鉢にて十分混合した後、アルミナるつぼに入れ、酸素気流中、750℃で20時間の焼成を行って、目的物である、Bを含む $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0073】（実施例4）塩化物溶液からのアルカリ中和による共沈法によって得た、Ni : Coの原子比が0.9 : 0.1のニッケル-コバルト水酸化物粉末と B_2O_3 とを(Ni+Co) : Bの原子比が1 : 0.02になるように配合した以外は実施例3と同様にして、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0074】（実施例5） B_2O_3 粉末の代わりに P_2O_5 粉末を(Ni+Co) : Pの原子比が1 : 0.02となるように配合した以外は、実施例4と同様にして、Pを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

$\text{O}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0075】(実施例6) B_2O_3 と P_2O_5 を (Ni+Co) : B : P の原子比が 1 : 0.01 : 0.01 になるように配合した以外は実施例4と同様にして、BおよびPを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0076】(実施例7および8) B_2O_3 の量を (Ni+Co) : B の原子比がそれぞれ 1 : 0.001 および 1 : 0.10 となるように配合した以外は実施例4と同様にして、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0077】(比較例7) 共沈法によって得た Ni : Co の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-コバルト水酸化物粉末を用い、Li : (Ni+Co) の原子比が 1 : 1 であった以外は比較例1と同様にして(仮焼せずに直接焼成により)、PやBを含有しない $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0078】(比較例8) B_2O_3 を添加しなかった以外は実施例4と同様にして、PやBを含有しない $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。即ち、共沈法によって得たニッケル-コバルト水酸化物粉末を仮焼し、仮焼生成物を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と混合し、焼成した。

【0079】(比較例9) 比較例7で合成した $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用いた以外は比較例2と同様にして(合成後に B_2O_3 を混合し、熱処理)、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。(Ni+Co) : B の原子比は 1 : 0.02 であった。

【0080】(比較例10) 共沈法によって得た Ni : Co の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-コバルト水酸化物粉末を用いた以外は比較例3と同様にして (B_2O_3 を Ni+Co 化合物および Li 化合物と混合して焼成)、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。Li : Ni+Co : B の原子比は 1 : 1 : 0.02 であった。

【0081】(比較例11) 共沈法によって得た Ni : Co の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-コバルト水酸化物粉末を用いた以外は比較例4と同様にして(仮焼後の仮焼生成物に B_2O_3 を Li 化合物と一緒に混合し、焼成)、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。Li : Ni+Co : B の原子比は 1 : 1 : 0.02 であった。

【0082】(比較例12) 比較例7で合成した $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用いた以外は比較例5と同様にして(合成後に P_2O_5 を混合し、熱処理)、Pを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。(Ni+Co) : P の原子比は 1 : 0.02 であった。

【0083】(比較例13) 共沈法によって得た Ni : Co の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-コバルト水酸化物粉末を用いた以外は比較例6と同様にして (P_2O_5 を Ni+Co 化合物および Li 化合物と混合して焼成)、Pを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。Li : Ni+Co : P の原子比は 1 : 1 : 0.02 であった。

【0084】(比較例14) B_2O_3 粉末のかわりに酸化リン粉末 [P_2O_5] を使用した以外は比較例11と同様にして、Pを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。Li : (Ni+Co) :

P の原子比は 1 : 1 : 0.02 であった。

【0085】(比較例15および16) B_2O_3 粉末を (Ni+Co) : B の原子比がそれぞれ 1 : 0.0005 および 1 : 0.11 となるように配合した以外は実施例4と同様にして、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0086】(実施例9、10、11) 共沈法によって得た Ni : M (Mはそれぞれ Mn、Al、Fe) の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-M水酸化物粉末を用いた以外は実施例4と同様にして、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0087】(比較例17、18、19) 共沈法によって得た Ni : M (Mはそれぞれ Mn、Al、Fe) の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-M水酸化物粉末を用いた以外は比較例8と同様にして (Ni+M 化合物の仮焼生成物に Li 化合物を混合して焼成)、BやPを含有しない $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0088】(比較例20、21、22) 比較例17、18、19で合成した試料を用いた以外は比較例9と同様にして(合成後に B_2O_3 粉末を添加)、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0089】(比較例23、24、25) 共沈法によって得た Ni : M (Mはそれぞれ Mn、Al、Fe) の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-M水酸化物粉末を用いた以外は比較例10と同様にして、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0090】(実施例12) 共沈法によって得た Ni : Co の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-コバルト水酸化物粉末とホウ酸 [H_3BO_3] を (Ni+Co) : B の原子比が 1 : 0.02 になるような比率で水に加え、16時間ボールミル混合した。得られたスラリーを回転円盤式の噴霧乾燥機 (スプレードライヤー) で噴霧乾燥した。熱風の供給温度は 230 °C、乾燥機の出口温度は 130 °C であった。得られた粉末を大気中 700 °C で 2 時間仮焼し、Bを含有するニッケル-コバルト酸化物の球状粉末を得た。

【0091】この仮焼で得た球状粉末に、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を (Ni+Co) : Li の原子比が 1 : 1 になるように配合し、ブレンダーにて十分混合した後、アルミナ管のつばに入れ、酸素気流中、750 °C で 20 時間焼成して、目的とする B を含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の球状粉末を得た。

【0092】(実施例13) ホウ酸 [H_3BO_3] のかわりにリン酸 [H_3PO_4] を加えた以外は実施例12と同様にして、Pを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の球状粉末を得た。(Ni+Co) : P の原子比は 1 : 0.02 であった。

【0093】(実施例14) 共沈法によって得た Ni : Co の原子比が 0.9 : 0.1 のニッケル-コバルト水酸化物粉末とホウ酸 [H_3BO_3] を (Ni+Co) : B の原子比が 1 : 0.02 になるように配合し、ブレンダーにて十分混合した後、大気中 700 °C で 2 時間の仮焼を行い、Bを含有するニッケル-コバルト酸化物の粉末を得た。

【0094】この仮焼で得た粉末と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、(Ni

+Co) : Liの原子比が1 : 1になるように水に加え、16時間ボールミル混合した。得られたスラリーを回転円盤式の噴霧乾燥機で噴霧乾燥した。熱風の供給温度は230℃、乾燥機の出口温度は130℃であった。得られた粉末をアルミナるつぼに入れ、酸素気流中750℃で20時間の焼成を行って、目的とするBを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の球状粉末を得た。

【0095】(比較例26)ホウ酸を加えなかった以外は実施例12と同様にして(仮焼前に噴霧乾燥により球状粉末化)、BやPを含有しない $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の球状粉末を得た。

【0096】(比較例27)共沈法によって得たNi : Coの原子比が0.9 : 0.1のニッケル-コバルト水酸化物粉末と硝酸リチウム粉末を、(Ni+Co) : Liの原子比が1 : 1になるように水に加え、16時間ボールミル混合した。得られたスラリーを回転円盤式の噴霧乾燥機で噴霧乾燥した。熱風の供給温度は230℃、乾燥機の出口温度は130℃であった。得られた粉末をアルミナるつぼに入れ、酸素気流中750℃で20時間の焼成を行って、BやPを含有しない $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の球状粉末を得た。

【0097】(比較例28)水酸化リチウム粉末と同時に酸化ホウ素粉末を加えた以外は比較例26と同様にして(噴霧乾燥後に仮焼して得たニッケル-コバルト酸化物の球形粉末に水酸化リチウム粉末と酸化ホウ素粉末を混合して焼成)、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の球状粉末を得た。(Ni+Co) : Bの原子比は1 : 0.02であった。

【0098】(比較例29)硝酸リチウムと一緒にホウ酸を加えた以外は比較例27と同様にして、Bを含有する $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の球状粉末を得た。(Ni+Co) : Bの原子比は1 : 0.02であった。

【0099】(実施例15、16)焼成温度を650℃、800℃とした以外は実施例1と同様にして、Bを含有する LiNiO_2 粉末を得た。

【0100】(比較例30、31)焼成温度を600℃、850℃とした以外は実施例1と同様にして、Bを含有する LiNiO_2 粉末を得た。

【0101】(比較例32)焼成温度を850℃とした以外は比較例1と同様にして、BやPを含有しない LiNiO_2 粉末を得た。

【0102】(比較例33)炭酸リチウム $[\text{Li}_2(\text{CO}_3)]$ 、酸化ニッケル $[\text{NiO}]$ 、酸化ホウ素 $[\text{B}_2\text{O}_3]$ をLi : Ni : Bの原子比が1 : 1 : 0.02になるようにイソプロピルアルコールに加え、ボールミルで混合した後、乾燥し、590℃で10時間仮焼した。この仮焼生成物を成形圧力1 ton/cm²で成形し、酸素気流中、850℃で20時間焼成し、焼成物を乳鉢で粉碎して、Bを含有する LiNiO_2 粉末を得た。

【0103】B. 試験方法

上記の各実施例および比較例で得られたリチウム複合酸化物(LiNiO₂系材料)の粉末試料の結晶構造とマイクロ組織、ならびに放電容量と熱安定性、さらに必要に応じて

粉末形状とタップ密度を、次に述べる方法で試験した。

【0104】① X線回折測定

粉末試料の回折パターンを空間群R-3mでリートベルト解析した。3bサイトのNi(+M)の占有率を1、3aサイトのLiとNi(+M)の占有率の和を1と固定し、格子定数の精密化を行い、3aサイト(Liサイト)のリチウム占有率を求めた。また回折ピークの積分幅より、Wilson法により平均結晶子サイズを求めた。但し、この方法では約2000Åを超える結晶子サイズは求めることができない。その場合には、後述するSEM観察により平均結晶子サイズを求めた。

【0105】② 組織観察

粉末試料を薄片上に加工し、透過型電子顕微鏡(TEM)によりその組織を観察し、TEM写真上の適当な箇所についてEDXによりBやPの分布状態を調べた。

【0106】③ 放電容量

粉末試料：アセチレンブラック(導電剤)：ポリフッ化ビニリデン(PVDF、結着剤)の重量比が10 : 1 : 0.44になるように配合し、N-メチルピロリドン中で十分に混合してペースト化した。得られたペーストをAl箔上にドクターブレード法で塗布し、2 tonf/cm²で加圧した後、真空中100℃×16時間乾燥させて正極を作製した。これを大気に露出せずに、Arガスで置換したグローブボックスに投入し、対極のLi箔と、電解液を含浸させたポリオレフィン製多孔質フィルムからなるセパレーター(電解液：エチレンカーボネート中1M LiPF₆溶液)を配置して、リチウム電池を作製した。

【0107】電流20 mA/g、カットオフ電圧4.3 V-3.0 V(電流20 mA/gにて4.3 Vまで充電、3.0 Vまで放電)の条件で充放電試験を行った。この充放電サイクルにおける正極材料粉末1 g当たりの放電容量を記録した。

【0108】④ 熱安定性の評価

③で作製したリチウム電池を、電流20 mA/gで4.5 Vまで充電した。その後、グローブボックス中で充電状態の正極を取り出し、Alセルに封入した。示差走査熱量計(DSC)で、Arガス中、速度10℃/minで昇温し、発熱ピーク温度を測定した。この発熱は、正極材料が不安定化して、正極中に含浸されている電解液を分解することにより起こるものであり、発熱ピーク温度が高いほど、正極材料の熱安定性が高いことを意味する。

【0109】⑤ 粉末形状観察

走査型電子顕微鏡(SEM)で粉末形状を観察した。また、上述したように、結晶子サイズが大きい場合には、SEM写真から平均結晶子サイズを求めた。

【0110】⑥ タップ密度

メスシリンダーに粉末試料を入れ、軽くたたき、その容積を測定した。これを容積が一定に収束するまで繰り返して、試料重量を得られた容積の収束値で割った値をタップ密度とした。

【0111】C. 結果

(実施例1～11)実施例の各粉末試料をTEMで観察したところ、リチウム複合酸化物の結晶粒の粒界に凝集している非晶質相の存在が確認された。TEM写真の結晶粒内および粒界の数カ所の位置についてEDXにより分析したところ、粒界の非晶質相にBおよび／またはPが集中して存在（濃化）していることを確認した。

【0112】一例として、試料が実施例2で得たPを含むLiNiO₂粉末の場合についての結果を図1、図2および表1に示す。図1は、この粉末のTEM写真であり、黒っぽい粒が結晶粒、白っぽい部分が粒界である。結晶粒はほぼ数百nm（数千Å）の大きさである。図2は、図1のa部の電子線回折図であり、この部分が非晶質相であることがわかる。表1は、図1の各位置でのEDX分析結果を示す。表1からPが非晶質相に集中（濃化）して存在していることがわかる。他の実施例の粉末についても、同様の結果が得られた。

【0113】実施例1～11および比較例1～25の放電容量、3aサイト（Liサイト）のLi占有率（層状構造の乱れの尺度）、熱安定性（充電状態でのDSCによる発熱ピーク温度）の測定結果を、添加したZ元素と添加時期と一

緒に表2～表4に示す。

【0114】また、これらの表には示さなかったが、粉末試料中のPやB（Z元素）を蛍光X線分析し、粉末試料中のZ元素の含有率a〔Z／(Ni+M)の原子比〕は、添加量と実質的に一致することを確認した。

【0115】

【表1】

分析位置		P/(P+Ni) (%)
a	非晶質	65
b	非晶質	73
c	非晶質	74
d	非晶質	26
e	非晶質	65
f	非晶質／結晶質	17
g	結晶質	0
h	結晶質	0

【0116】

【表2】

基本組成 LiNiO ₂							
実施例番号	添加元素	添加量a	添加時期	仮焼	放電容量 (mAh/g)	3aサイトLi占有率 (%)	発熱ピーク温度 (℃)
実施例1	B	0.02	仮焼前	あり	210	99.7	208
実施例2	P	0.02	〃	あり	212	99.8	210
比較例1	なし	—	—	なし	212	99.7	180
比較例2	B	0.02	合成後	なし	180	98.0	205
比較例3	B	0.02	Liと同時	なし	175	94.0	208
比較例4	B	0.02	〃	あり	175	94.2	208
比較例5	P	0.02	合成後	なし	180	98.1	210
比較例6	P	0.02	Liと同時	なし	177	94.0	210

【0117】

【表3】

基本組成 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

実施例 番号	添加 元素	添加量 a	添加時期	Ni, Co 原料	仮焼	放電容量 (mAh/g)	3aサイト Li占有%	発熱ピーク 温度 (°C)
実施例3	B	0.02	仮焼前	混合物	あり	210	99.1	218
実施例4	B	0.02	"	共沈物	あり	210	99.5	218
実施例5	P	0.02	"	"	あり	208	99.4	220
実施例6	B, P	各0.01	"	"	あり	207	99.4	219
実施例7	B	0.001	"	"	あり	202	99.2	195
実施例8	B	0.10	"	"	あり	200	98.0	222
比較例7	なし	-	—	共沈物	なし	200	99.3	190
比較例8	なし	-	—	"	あり	200	99.5	190
比較例9	B	0.02	合成後	共沈物	なし	170	98.0	215
比較例10	B	0.02	Liと同時	"	なし	160	94.0	218
比較例11	B	0.02	"	"	あり	162	94.0	218
比較例12	P	0.02	合成後	共沈物	なし	170	97.9	217
比較例13	P	0.02	Liと同時	"	なし	165	93.9	220
比較例14	P	0.02	"	"	あり	166	94.0	220
比較例15	B	0.0005	仮焼前	共沈物	なし	200	99.3	190
比較例16	B	0.11	"	"	なし	195	94.5	222

【0118】

【表4】

基本組成 $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ (M: Mn, Fe, Al)

実施例 番号	固溶 元素	添加 元素	添加量 a	添加時期	仮焼	放電容量 (mAh/g)	3aサイト Li占有%	発熱ピーク 温度 (°C)
実施例9	Mn	B	0.02	仮焼前	あり	201	98.0	218
実施例10	Fe	B	0.02	"	"	200	97.8	218
実施例11	Al	B	0.02	"	"	200	97.4	223
比較例17	Mn	なし	-	—	あり	198	98.0	190
比較例18	Fe	なし	-	—	"	197	97.8	185
比較例19	Al	なし	-	—	"	197	97.4	195
比較例20	Mn	B	0.02	合成後	なし	155	97.0	215
比較例21	Fe	B	0.02	合成後	"	150	96.0	210
比較例22	Al	B	0.02	合成後	"	150	96.0	220
比較例23	Mn	B	0.02	Liと同時	なし	145	91.0	218
比較例24	Fe	B	0.02	Liと同時	"	140	90.2	213
比較例25	Al	B	0.02	Liと同時	"	140	90.0	223

【0119】表2～表4から、BやPを添加すると、その添加時期に関係なく、BやPを添加しない場合に比べて発熱ピーク温度が上昇し、熱安定性が改善されることがわかる。しかし、BやPの添加時期が本発明と異なると、BやPを添加しない場合に比べて放電容量が低下する。

【0120】例えば、リチウム複合酸化物を合成した後にBやPを添加した比較例2、5、9、12、20～22では、添加元素なしの対応する比較例に比べて放電容量が低くなっている。また、BやPをリチウム化合物と同時に添加した場合は、その前にNi原料またはNi+M原料を仮焼してから仮焼生成物をリチウム化合物と混合する際に添加した場合（比較例4、11、14）と、仮焼せずに全ての原料を一度に混合する際に添加した場合（比較例3、6、10、13、23～25）の、いずれの添加時期であっ

ても、合成後に添加した場合より放電容量がさらに低下している。この場合には、3aサイトのLi占有率が小さくなっており、層状の結晶構造の乱れにより放電容量が低下したものと推測される。

【0121】これに対し、本発明に従って、予めNi原料またはNi+M原料にBやPを添加して仮焼し、原料をBやPを含むNi系酸化物にしてから、リチウム化合物を混合し、焼成すると、BやPを添加しない場合と同等か、それ以上の放電容量が得られ、3aサイトのLi占有率も95%以上となり、結晶構造の乱れが少ない。即ち、本発明により、層状の結晶構造を大きく乱すことなく、BやPをリチウム複合酸化物に含有させることができ、それにより放電容量の低下を生ずることなく、リチウム複合酸化物の熱安定性を向上することが可能となる。

【0122】実施例7、8と比較例15、16との対比か

ら、BやPの含有率aが0.001より少ないと、熱安定性の改善効果は認められず、0.1より多いと放電容量が低下することがわかる。

【0123】生成物中のMの固溶については、原料がNi化合物とM化合物の混合物である実施例3と、共沈で得たCoを固溶したNi化合物を原料とする実施例4とで、実質的に同じ結果が得られたことから、前者の単なる混合物であっても、仮焼および焼成中にMの固溶が起こり、Mが固溶したNi酸化物が生成することがわかる。

【0124】比較例2、5のように、合成後にBやPを添加したLiNiO₂系試料粉末のTEM観察とEDX分析から、合成後にBやPを添加した場合は、BやPはリチウム複

合酸化物の結晶粒の粒界には存在せず、粉末表面に集中して存在することが認められた。

【0125】(実施例12~14)実施例12~14は噴霧乾燥を利用して、BやPを含有するLiNiO₂系の球状粉末を製造した場合である。これらの実施例の試料をSEMで観察したところ、ほぼ球状の粉末形状を示した。一例として、実施例12で得られた粉末試料の観察結果を図3に示す。

【0126】これらの実施例で得られた粉末試料の放電容量の結果を、比較例26~29の結果と一緒に表5に示す。

【0127】

【表5】

基本組成 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂；噴霧乾燥により球状粉末化

	添加元素 (量a)	添加時期	仮焼	噴霧乾燥 時期	Ni-Co原料	放電容量 (mAh/g)
実施例12	B (0.02)	仮焼前	あり	仮焼前	共沈物	210
実施例13	P (0.02)	"	あり	"	"	208
実施例14	B (0.02)	"	あり	焼成前	"	210
比較例26	なし	—	あり	仮焼前	"	170
比較例27	なし	—	なし	焼成前	"	120
比較例28	B (0.02)	Liと同時に	あり	仮焼前	"	170
比較例29	B (0.02)	Liと同時に	なし	焼成前	"	100

【0128】表5からわかるように、ニッケルコバルト水酸化物とリチウム化合物を混合した水系スラリーをそのまま噴霧乾燥し、焼成した比較例27では、放電容量が非常に低くなった。一方、最初にニッケルコバルト水酸化物だけを水系スラリーにして噴霧乾燥してから仮焼し、得られた球状のニッケルコバルト酸化物粉末にリチウム化合物を混合し、焼成した比較例26では、放電容量は比較例27よりは増大したが、噴霧乾燥を行わない以外は同じである比較例8の放電容量と比べると、なおかなり低い。即ち、BやPを加えない場合、水系スラリーからの噴霧乾燥により球状粉末のLiNiO₂系材料を製造しようとする、噴霧乾燥後にNi化合物の熱分解（仮焼）と焼成を行っても、放電容量の低下が避けられない。

【0129】これに対し、本発明に従って、ニッケルコバルト水酸化物を仮焼する前にBやPを添加し、仮焼生成物をリチウム化合物と混合して焼成すると、水系スラリーからの噴霧乾燥を仮焼前に行った実施例12、13だけでなく、この噴霧乾燥を焼成前に行った実施例14においても、全く同レベルの高い放電容量を得ることができ、この放電容量は、噴霧乾燥を行わない以外は同じである実施例3~5より僅かに低いだけである。特に、実施例14のように焼成直前に水系スラリーからの噴霧乾燥を行っても、放電容量が高いLiNiO₂系材料を得ることができるのは、比較例26と比較例27の違いを考慮すると予想外の結果である。

【0130】一方、BやPを添加しても、その添加時期

が仮焼前のニッケルコバルト水酸化物に添加するのではなく、リチウム化合物と一緒に添加した比較例28、29では、BやPを添加しない比較例26、27と同じか、それより悪い（焼成直前に噴霧乾燥した比較例29）放電容量しか得られなかった。

【0131】実施例4、12と比較例7で得られた粉末のタップ密度を表6に示す。球状粒子である実施例12の正極材料はタップ密度が大きくなることがわかる。これにより、電極密度の向上、ひいては電池のエネルギー密度の向上が期待できる。

【0132】

【表6】

	タップ密度 (g/cm ³)
実施例4	1.90
実施例12	2.40
比較例7	1.90

【0133】(実施例15、16)比較例33ではSEM (EBSPを使用して)で求めた平均結晶子サイズは2μmであった。実施例1、15、16および比較例30~32では、SEMでは容易に結晶子の存在を認められなかった。そこでX線回折ピークの積分幅より結晶子サイズを求めた。結果を表7に示す。

【0134】

【表7】

	添加 元素	焼成 温度 (°C)	平均結晶 子サイズ (Å)	3aサイト Li占有率 (%)	放電容量 (mAh/g)	発熱 ピーク温 度 (°C)
実施例1	B	750	300	99.7	210	208
実施例15	B	650	100	98.5	200	208
実施例16	B	800	1000	97.2	200	200
比較例30	B	600	50	91.0	150	205
比較例31	B	850	1500	94.0	180	180
比較例32	なし	850	1600	90.5	140	178
比較例33	B	850*	20000**	89.0	130	180

*BをLi源と同時に添加し、仮焼せず、加圧成形後に焼成
**SEMにより算出

【0135】なお、焼成温度が実施例1と同じ750℃である残りの実施例の場合も、平均結晶子サイズは実施例1とほぼ同じであった。表7に示す結果からわかるように、結晶子サイズが100Åより小さいと放電容量が小さく、結晶子サイズが1000Åより大きくなると、B添加による熱安定性向上の効果が認められない。比較例31と比較例32との対比からわかるように、本発明によるBの添加では、結晶子サイズの成長は認められない。

【0136】

【発明の効果】本発明により、もともと放電容量が高いLiNiO₂系材料の熱安定性を、放電容量を低下させずに改善することができる。その結果、従来のLiCoO₂系材料に比べて放電容量に優れ、かつ低コストで、熱安定性も良好な（放電容量の制限が必要ない）リチウム電池用正極材料を提供することが可能となる。

【0137】また、本発明の方法によると、水系スラリーからの噴霧乾燥を利用して、電極密度の向上に有利な球状粉末の形態のLiNiO₂系正極材料を製造した場合に、従来法に見られた放電容量の著しい低下を避けることができ、放電容量と熱安定性の良好な球状粒子状の正極材料を得ることができる。

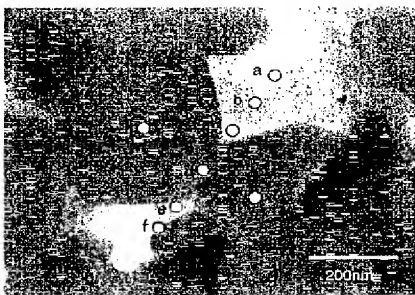
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従って製造されたPを含有するLiNiO₂粉末の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真の1例を示す。

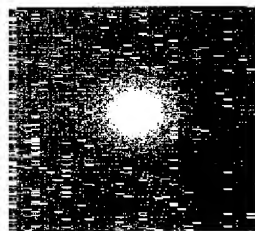
【図2】図1のa部（粒界領域）の電子線回折図を示す。

【図3】本発明に従って噴霧乾燥を利用して製造された、球状粉末形態のLiNiO₂系正極材料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の1例を示す。

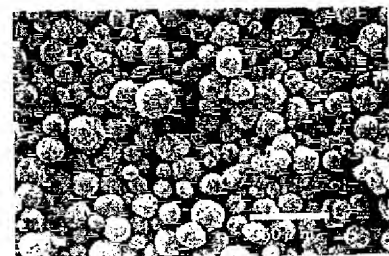
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 米村 光治
尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式
会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 亀井 一人
尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式
会社エレクトロニクス技術研究所内

F ターム(参考) 5H003 AA00 AA02 BA01 BA03 BB05
BC01 BC06 BD02 BD03
5H014 AA02 BB01 BB06 CC07 EE10
HH00 HH01